

Kokai (Jpn. Unexamined Patent Publication) No. 54-100409

Publication Date: August 8, 1979

Application No. 53-6537

Filing Date: January 24, 1978

Inventor: Toshio Takehara

Applicant: NGK Insulators Ltd.

The chemical composition of a cordierite ceramic and sintering condition of the production method of the present invention are not different from those of conventional methods. However, the feature of the present invention resides in an excellent custom-made ceramic having a small coefficient of heat expansion, the mechanical strength of the ceramic being not reduced. If the production method of the present invention is used for a catalyst carrier for cleaning up automobile exhaust emissions, having a honeycomb structure, a small coefficient of heat expansion and excellent impact resistance can be obtained, whereby the honeycomb can have a compact size.

①日本国特許庁(JP)

①特許出願公開

②公開特許公報(A)

昭54-100409

⑤Int. Cl.<sup>2</sup>  
C.04 B 35/14 //  
C 04 B 35/64

識別記号

⑥日本分類  
20(3) C 134  
20(3) B 61

庁内整理番号  
6575-4G  
6575-4G

④公開 昭和54年(1979)8月8日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

④コージェライト系セラミックスの製造法

各務原市緑苑南3丁目90番地

⑦出願人 日本碍子株式会社

名古屋市瑞穂区須田町2番56号

⑧代理人 弁理士 杉村暁秀 外1名

⑨特願 昭53-6537

⑩出願 昭53(1978)1月24日

⑪発明者 竹原敏雄

明 細 書

1. 発明の名称 コージェライト系セラミックスの製造法

2. 特許請求の範囲

1. 焼成物の化学組成が重量で  $\text{SiO}_2$  45～55%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  29～43%、 $\text{MgO}$  10～18%であり、その他の不純物を含めて合計が100%になるようにした調合物を混練、成形、乾燥、焼成してコージェライト系セラミックスを製造する方法において、被焼成物を1300℃以上に焼成してコージェライト結晶を生成させた後、1440℃から1250℃に至る範囲内の温度より1100℃までを45分間以内で冷却することを特徴とするコージェライト系セラミックスの製造法。

2. 前項記載の被焼成物を1300℃以上に焼成してコージェライト結晶を生成させた後、1440℃から1250℃に至る範囲内の温度より1100℃までを45分以内で急冷することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のコージェライト系セラミックスの製造法。

3. 前項記載の被焼成物を1300℃以上に焼成してコージェライト結晶を生成させた後、引続く通常の冷却速度で急冷して得られた焼成物を急冷用焼成窯に移し再度1300℃以上に加熱して焼成物を1440℃から1250℃に至るまでの範囲内の温度より1100℃まで45分間以内で急冷することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のコージェライト系セラミックスの製造方法。

4. 焼成物の化学組成が重量%で  $\text{SiO}_2$  45～53%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  33～42%、 $\text{MgO}$  11～16%であることとを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第3項記載のコージェライト系セラミックスの製造法。

5. 被焼成物の形状がハニカム状であることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第4項記載のコージェライト系セラミックスの製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は耐熱衝撃性に優れたコージェライト

系セラミックスの製造法に関するものである。

コージエライト系セラミックスは熱膨脹係数が小さいため、耐熱衝撃性が優れていることから耐熱食器、電気絶縁用耐熱磁器、化学工業用耐熱磁器に使用されているが、近年はその優れた耐熱衝撃性を利用して自動車排気ガス浄化用触媒担体としてハニカム形状に成形して利用されている。

コージエライト系セラミックスの従来の製造法は、通常のタルク、粘土、アルミナ原料を用いてコージエライト組成になるよう配合、混練し、成形、乾燥したのち、窯炉にて $1300 \sim 1440^\circ\text{C}$ にて焼成し、この温度で数時間保持した後、 $50 \sim 150^\circ\text{C}$ /時間で徐冷する製造法、すなわち $1300 \sim 1440^\circ\text{C}$ より $1100^\circ\text{C}$ までは $1 \sim 7$ 時間で徐冷する製造法であつた。

ところが、このようにして製造されたものの熱膨脹係数は、 $40 \sim 900^\circ\text{C}$ の平均熱膨脹係数で $1.15 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ であつて比較的大きいため、急激な急冷急冷に耐え得ない欠点があつた。そのため、コージエライト系セラミックスで自動車の排気ガス浄

化用ハニカムを製作する場合、小型にすると熱容量が小さくなり、自動車の始動時に急にハニカムを昇温させると亀裂を生ずるため、小型にすることが困難であつた。そのためやむを得ず大型のハニカムを用いているが、大型であると熱容量が大きいため急速にハニカム自体の温度を上昇させることができず、排気ガス中の有害成分の除去作用はハニカムの温度が高値のとき有効であることから、自動車のエンジンの始動時には触媒が有効に作動せず、したがつて始動時に多量の有害物を排出し、公害を生じていた。

本発明は、このような自動車の始動時におこる排気ガス公害を防止するためになされたものであつて、焼成物の化学組成が重量%で $\text{SiO}_2$  45~55%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  39~43%、 $\text{MgO}$  10~14%であり、その他の不純物を含めて合計が100%よりなるようにした混合物を混練、成形、乾燥、焼成してコージエライト系セラミックスを製造する方法において被焼成物を $1300^\circ\text{C}$ 以上に焼成して、コージエライト結晶を生成させたのち、 $1440^\circ\text{C}$ から $1250^\circ\text{C}$ に至

る範囲内の温度より $1100^\circ\text{C}$ までを5分間以内で冷却する工程を含ませたコージエライト系セラミックスの製造法である。

特に、被焼成物を $1300^\circ\text{C}$ 以上に焼成して、コージエライト結晶を生成させた後に、引抜き $1440^\circ\text{C}$ から $1250^\circ\text{C}$ に至る範囲内の温度より $1100^\circ\text{C}$ までを5分以内で急冷することが望ましい。

また、通常の冷却速度で徐冷して得られた焼成物を急冷用窯にかけ $1300^\circ\text{C}$ に再度加熱する場合には、被焼成物を $1300^\circ\text{C}$ 以上に焼成してコージエライト結晶を生成させたのち引抜き $1440^\circ\text{C}$ から $1250^\circ\text{C}$ に至るまでの範囲の温度より $1100^\circ\text{C}$ まで5分間以内で冷却することが望ましい。いずれの場合にも焼成物の化学組成は重量%で $\text{SiO}_2$  45~55%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  39~43%、 $\text{MgO}$  10~14%であるときはより好ましい結果を得ることができる。また、この製造法は被焼成物の形状がハニカム状であるときは、特に有効な結果が得られる。

本発明は、焼成物の化学組成を重量%で $\text{SiO}_2$  45~55%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  39~43%、 $\text{MgO}$  10~14%、緩通組

成として $\text{SiO}_2$  45~55%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  39~43%、 $\text{MgO}$  10~14%となるよう滑石、仮焼滑石、マグネサイト、仮焼マグネサイト、ブルーサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム等のマグネシア源の少くとも1種と、水酸化アルミニウム、アルミナ、カオリン、仮焼カオリンの何れか1種と、無定形シリカとの中から選ばれた原料を割合計算して混合し、この混合物に必要な助剤を加え、プラスチック状に変形可能なパッチとし、その可塑化したパッチを、例えばハニカム状のスリットを有する口金より押出し、ハニカム形状に成形し、乾燥する。ついで $1300^\circ\text{C}$ 以上に焼成し、この焼成後に $1440^\circ\text{C} \sim 1250^\circ\text{C}$ より $1100^\circ\text{C}$ までを5分間以内で急冷する。この急冷工程の実施法は種々あるが、その2例を述べると下記の通りである。

第1例は乾燥物を予熱、焼成し、焼成後、直ちに引き抜き $1440^\circ\text{C}$ より $1250^\circ\text{C}$ までの間の温度から $1100^\circ\text{C}$ までを5分間以内で冷却する。これにはローラーハースキルン等で焼成し、外気を送り込

んで冷却することが望ましい。

第2例は通常の焼成法で焼成した製品を急冷のしやすい窯炉に移し、被焼成物自体の温度を1250～1440℃に再加熱し、この温度から1100℃までを45分間以内で急冷する方法で、大容量のトンネル窯、シャトル窯等の焼容量が大きく急冷の困難な窯で焼成する場合に、その焼成完了品に対して採用される。これらの冷却における冷却速度は200℃/時間以上であるが、特に500℃/時間以上の冷却速度を採用する場合は、製品が熱的に破壊する恐れがあるため、被加熱物であるハニカム内部の孔中にも空気を吹込み内外を均一に冷却することが好しく、また、これによりハニカム形状製品の熱膨張率を内外とも均一、かつ著るしく低膨脹化することが可能である。

本発明で用いるコージエライト系セラミックスの化学組成および焼成温度は従来のものと変るところはないが、化学組成範囲を重量%で $\text{SiO}_2$  45～55%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  29～43%、 $\text{MgO}$  10～18%に限定したのは、この範囲を逸脱した場合は、コージエ

イト結晶を多量に含有するセラミックハニカム体が得られず、したがって熱膨脹係数の低いものを得ることができないからである。

1300℃以上で焼成する理由は、1300℃以上に加熱しないと充分な量のコージエライト結晶が生成しないからである。焼成後の急冷開始温度を1250～1440℃としたのは、1250℃に達しない温度からでは急冷による熱膨脹係数の低下の効果が認められず、1440℃を超えるとガラス相の生成が多くなつて熱膨脹係数が大きくなるためである。また、焼成物が軟化変形するためでもある。急冷温度の下限を1100℃としたのは、生成したコージエライト結晶は、1100℃までさえ急冷すれば、それ以下の温度では急冷速度の影響は小さいからである。

1440℃～1250℃の温度から1100℃まで急冷する時間を45分間としたのは、これ以上の時間を要したのでは、高温で生成したコージエライト結晶が冷却中にムライトとスピネルに分解し、熱膨脹係数を低くさせる効果が著実上認められなくなるためである。すなわち、第1図に示したように、本

発明の急冷開始温度である1440℃～1250℃より1100℃までの急冷時間を変化させて冷却させた試料の熱膨脹係数を測定したところ、45分間以下で熱膨脹係数の低下が顕著に認められるからである。

つぎに、本発明においては、コージエライト系セラミックスの原料組成を $\text{SiO}_2$  46～53%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  32～42%、 $\text{MgO}$  11～16%の範囲とすると、得られる製品が特に低膨脹となり、本発明の急冷工程を経ることによつて、40～900℃の平均熱膨脹係数の製品ごとの平均値では $0.66 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ という極めて低膨脹係数のものも得られる。例えば、自動車排気ガス浄化用の触媒担体ハニカム構造体に用い、それを小型にすることができ、このため、エンジン始動時に急速にハニカム自体の温度を上昇させることができ、エンジン始動直後に高い浄化機能が得られ、有害物の排出を防止することに役立つ。

#### 実施例 1

重量%で焼成物の化学組成が $\text{SiO}_2$  51.2%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  34.0%、 $\text{MgO}$  13.6%その他の不純物が1.2%になるような割合計算を行ない、それに従つて、

ジョージアカオリシ、アルミナおよび粘土を配合し、さらに澱粉糊を加えて混練し、ハニカム形状に成形したのち乾燥し、1370℃で5時間焼成したのちこの温度から1100℃まで10分間で冷却した。この試験品について熱膨脹係数の測定を行なつたところ、40～900℃の平均熱膨脹係数で $0.85 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ を得た。一万上配調合物を従来法によつて得たものの40～900℃の平均熱膨脹係数は $1.15 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ であつた。

#### 実施例 2

実施例1により得られた成形乾燥品を通常の焼成法により1370℃で2.5時間焼成したのち通常の焼成法の通り40℃/時間の冷却速度で急冷したところ、40～900℃の平均熱膨脹係数が $1.16 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ であつた。これを別の急冷しやすい窯炉に移し、1300℃に4時間再加熱して、被加熱物自体の温度を1300℃とし、ついでこれを1100℃まで5分間で冷却したところ、40～900℃の平均熱膨脹係数が $0.9 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ であつた。この物品は耐熱衝撃性が急冷する前の熱膨脹係数 $1.16 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ のものより

格段に優れており、また機械的強度も急冷処理前と同等であり、急冷処理による脆化は認められなかった。

本発明の製造法は、コージエライト系セラミックスの化学組成および焼成条件に従来のものと変えるところはないが、焼成後特定の温度より急冷することによつて、熱膨張係数であつて、かつ機械的強度の劣化することもない優秀な特長のセラミックスが得られるものである。そして本発明の製造法を、特に、ハニカム構造の自動車排気ガス浄化用触媒担体として用いると、熱膨張係数が小さく、耐熱衝撃性が優れたものが得られるため、ハニカムを小型化することができる。またハニカム触媒ユニットを小型化できることによつて、自動車の始動時にハニカムの温度を速やかに上昇させることができ、自動車の始動時において従来発生していた多量の有害ガスを減少させることができ、公害防止に資するところが大であつて、産品の発達に寄与するところが大い。

、下面の図面を説明

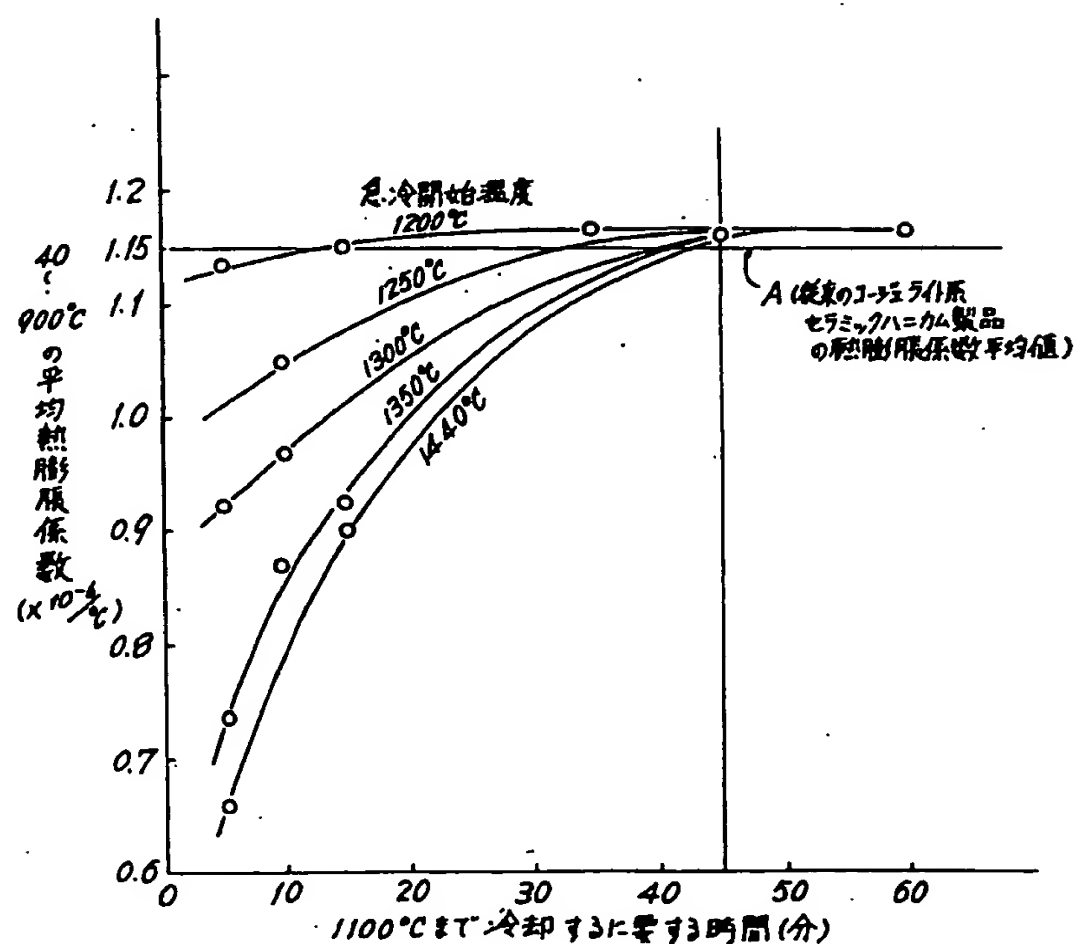
第1図は、本発明の調合物を1300℃以上で焼成後、各試みの急冷開始温度より1100℃まで急冷却した試みの被焼成物の約900℃の平均熱膨張係数を示す曲線である。

特許出願人 日本碍子株式会社

代理人弁理士 杉村 曉 秀

同 弁理士 杉村 興 作

第1図



手続補正書

昭和53年4月12日

特許庁 官製  
長官 審判官 龍谷 啓二 殿

1. 明細書第6頁第7行～第8行中「無定形シリカ  
……この混合物に必要」を「無定形シリカ  
母のアルミナ、シリカの少くとも1種とを融  
合計算して混合し、この混合物に必要」と改正  
する。

1. 事件の表示

昭和53年特許願第6537号

2. 発明の名称

コージェライト系セラミックスの製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(406) 日本碍子株式会社

4. 代理人

〒100 東京都千代田区麹町3丁目2番4号  
飯山ビルディング7階  
電話(581)2241番(代表)

(5925) 弁理士 杉村 暁 秀  
外/名

代理人弁理士 杉村 暁 秀  
外/名

5.

6. 補正の対象

明細書中発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容 (別紙の通り)

